ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE L'ACIDE OLÉIQUE

ET DE SES COMPOSÉS

Étude chimique, biologique, industrielle et pharmacologique.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 21 mars 1874

POUR LE DIPLÔME DE PHARMACIEN DE 2e CLASSE DU DÉPARTEMENT DE LA SEINE

Par

Félix LACROIX

né à Montréal (Ain)

Ex-interne des Hopitaux et Hospices civils de Paris,
Ancien élève du Laboratoire de M. Frémy (Muséum d'Histoire naturelle).

PARIS
TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ECURIES

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE L'ACIDE OLÉIQUE

ET DE SES COMPOSÉS

Étude chimique, biologique, industrielle et pharmacologique.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 21 mars 1874

POUR LE DIPLÔME DE PHARMACIEN DE 2e CLASSE DU DÉPARTEMENT DE LA SEINE

Par

Félix LACROIX

né à Montréal (Ain)

Ex-interne des Hopitaux et Hospices civils de Paris,
Ancien élève du Laboratoire de M. Frémy (Muséum d'Histoire naturelle)



PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ECURIES

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MM. CHATIN, directeur.
BUSSY, directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. CHATIN, directeur.
BERTHELOT, professeur titulaire.
PLANCHON, professeur titulaire.

PROFESSEURS

MM. CHATIN................	Botanique.
BERTHELOT...........	Chimie organique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BUIGNET..............	Physique.
CHEVALLIER...........	Pharmacie galénique.
PLANCHON............	Histoire naturelle des médicaments
BOUIS..................	Toxicologie.
BAUDRIMONT..........	Pharmacie chimique.
X......................	Chimie inorganique

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

AGREGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LEROUX.
MARCHAND.

M. CHAPELLE, secrétaire.

Nota. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.

Meis et Amicis.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.	GALÉNIQUES.
I. Oxyde rouge de fer (Colcothar).	I. Sirop diacode.
II. Acide borique.	II. Pâte de gomme arabique.
III. Acide sulfurique alcoolisé.	III. Vin de quinquina.
IV. Bichlorure de mercure.	IV. Cérat de Galien.
V. Antimoine purifié.	V. Electuaire diascordium.

DE L'ACIDE OLÉIQUE

ET DE SES COMPOSÉS



INTRODUCTION

Comme nous le voyons par l'historique que j'ai retracé plus loin sur les corps gras, l'exposition de leurs propriétés, la théorie de leur formation et de leur composition, l'application de leurs acides à des besoins usuels et économiques, les procédés manufacturiers de la préparation de ces acides, etc., tout cet art a été créé par nos illustres chimistes français.

L'acide oléique forme un résidu important de la fabrication des bougies, il représente environ 50 0/0 du poids du suif employé. L'esprit pratique des Anglais et des Américains les a guidés à l'employer depuis longtemps dans leur thérapeutique, quoiqu'ayant déjà de nombreuses applications industrielles.

L'idée d'entreprendre ce petit travail, pour lequel je réclame toute l'indulgence de mes professeurs, m'a été suggérée par cette application que l'on pourrait étendre à beaucoup de préparations pharmaceutiques. L'acide oléique, en raison de sa propriété d'être facilement absorbé par la peau, remplacerait avantageusement beaucoup de nos médicaments, souvent trop anodins, ayant comme véhicules et dissolvants les graisses ou les huiles.

J'aurais donc voulu m'étendre plus particulièrement dans cette partie ayant rapport à la pharmacologie; le temps m'ayant manqué, j'espère étudier spécialement et continuer plus tard ce travail.

Je me suis attaché à exposer avec beaucoup de méthode la partie chimique et surtout la partie industrielle. Je cite les faits importants de la chimie biologique, et la bibliographie exacte que j'ai donnée pourra peut-être servir à achever l'histoire de l'acide oléique, qui est loin d'être complète.

HISTORIQUE

L'acide oléique étant un acide gras liquide résultant de la saponification des huiles non siccatives et de la partie liquide des graisses, je suis entraîné nécessairement à faire l'historique des recherches chimiques sur les corps gras.

La nature chimique des corps gras a été longtemps inconnue. Borrichius est le premier qui ait fait une attention particulière, dans le XVIIe siècle, à la fumée piquante qui se dégage des matières grasses fortement chauffées et qui ait décrit les mauvais effets qu'elle produit sur ceux qui s'y exposent. En 1740, Cartheuser, d'après l'action des acides puissants sur les huiles végétales, a le premier considéré la graisse comme une huile épaissie par un acide. Grutsmacher s'est occupé de cet acide de la graisse en 1748. Haller, Crell, Guyton, ont décrit cet acide des graisses, qui est l'acide sébacique, et Berthollet y a reconnu la présence de l'oxygène et son action sur les oxydes métalliques. Fourcroy, dans l'action de l'acide azotique sur la graisse, démontre que l'acide sébacique ne se forme que sous l'influence de la chaleur et, dit-il, d'une fermentation particulière, ce qui donne lieu à la rancidité de la graisse. A la suite de ses recherches sur le gras du cadavre, il attribue la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques. La glycérine, découverte en 1779 par Scheele, fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle. Au moment des découvertes de Chevreul, Braconnot rejette les idées de Fourcroy, mais il ignore le rôle de la glycérine.

C'était à notre illustre chimiste, M. Chevreul, qu'il était réservé d'établir d'une manière nette et précise cette constitution des matières grasses. Ce fut en 1815 que ce savant publia ses remarquables travaux. Il démontra les analogies incontestables que présentent les corps gras neutres avec les éthers. Darcet avait dit, ultérieurement aux travaux de Chevreul, que les savons sont des sels. En effet, les corps gras se

dédoublent à la manière des éthers en fixant les éléments de l'eau pour régénérer des acides et de la glycérine.

Le créateur de la synthèse en chimie organique, M. Berthelot, dans ses mémorables travaux, Synthèse des corps gras, en 1854, après avoir établi la loi générale qui préside à la composition des corps gras, s'appuie même sur cette loi pour former aujourd'hui, non seulement 15 ou 20 substances naturelles, mais près de deux cents millions de corps gras, obtenus par des méthodes prévues, et dont les principales propriétés sont annoncées d'avance. Comme le dit notre éminent professeur : « Le domaine où la synthèse exerce sa puissance créatrice est donc en quelque sorte plus grand que celui de la nature actuellement réalisée. » Par cette synthèse des principes immédiats des graisses des animaux, M. Berthelot a démontré d'une façon évidente que l'oléine, la stéarine, etc., sont des espèces de sels formés d'un acide gras fixe ou volatil et de glycérine, constitution analogue à celle des éthers. MM. Pelouze, Gélis, Dumas et Péligot ont confirmé cette analogie.

En outre, M. Berthelot, dans sa synthèse de la trioléine, qui est l'oléine naturelle, démontre que la glycérine remplit réellement les fonctions d'un alcool et doit être considérée comme un alcool triatomique.

L'acide oléique, dont les premières notions viennent de M. Chevreul, a été étudié spécialement par MM. Gottlieb, Varrentrapp, qui ont donné la manière de l'obtenir à l'état de pureté parfaite.

PRÉPARATION

1° Procédé industriel. — Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient l'acide oléique par les différentes méthodes de saponification (c'est-à-dire de décomposition des corps gras neutres en acides gras et en glycérine) appliquées à l'industrie. Deux sont surtout employées : la saponification sulfurique et la saponification calcaire. Les acides gras qui résultent de cette décomposition sont lavés à chaud, et se prennent en masse par le refroidissement; cette masse comprimée laisse écouler un liquide riche en acide oléique, mais contenant encore des proportions considérables d'acide stéarique. Après un séjour prolongé

dans un local frais, dans une cave par exemple, il laisse déposer peu à peu sa quantité d'acides solides qu'il tient en dissolution et que l'on sépare en filtrant. C'est un acide impur qui contient encore en peu d'acide solide et une plus ou moins grande proportion d'acide oxyoléique, provenant de l'oxydation de l'acide oléique au contact de l'air.

2° Procédé de M. Gottlieb. — *Purification de l'acide oléique brut.* —Pour purifier l'acide oléique du commerce, on le fait d'abord bouillir avec une lessive de potasse caustique (contenant 1/4 de son poids d'hydrate de potasse solide), de manière à saponifier toute l'oléine; on sépare ensuite l'acide oléique par l'acide chlorhydrique, on lave bien à l'eau et on l'expose à la température de 4° ou même de 0°; les acides gras solides cristallisent alors en plus grande partie, et l'on en sépare l'acide liquide au moyen de la presse à une basse température. On ajoute ensuite de l'alcool de 0,84 à l'acide huileux : on refroidit de nouveau la solution alcoolique et l'on décante la partie restée liquide. Finalement, on chasse l'alcool de cette dernière en la distillant dans une cornue ; après l'éloignement de l'alcool, l'acide oléique vient alors nager à la surface de la liqueur aqueuse. Cet acide n'est pas chimiquement pur, il est jaune et contient des produits d'oxydation.

3° Procédé de M. Varrentrapp. — Suivant M. Varrentrapp, l'huile grasse d'amandes douces convient le mieux à la préparation de l'acide oléique pur. On saponifie cette huile avec de la potasse ou de la soude, et l'on sépare par un acide minéral le mélange d'acide oléique et margarique : celui-ci est ensuite mis en digestion avec la moitié de son poids de massicot en poudre fine (protoxyde de plomb) pendant quelques heures, il se produit ainsi un mélange d'oléate et de margarate de plomb. On ajoute à ce mélange deux fois son volume d'éther et on l'abandonne avec ce liquide pendant 24 heures ; de cette manière, l'oléate de plomb se dissout, tandis que le margarate reste à l'état insoluble. On décompose la solution éthérée par de l'acide chlorhydrique étendu qui met en liberté l'acide oléique, lequel se dissout dans l'éther et vient se rendre à la surface du mélange. Après avoir chassé l'éther par l'évaporation, on saponifie l'acide par un alcali, et l'on purifie le savon en le dissolvant dans l'eau, séparant par le sel marin et dissol-

vant de nouveau. En dernier lieu, on sépare l'acide oléique à l'aide de l'acide tartrique, et l'on dessèche le produit au bain-marie. On opère de la même manière lorsqu'il s'agit d'obtenir l'acide oléique avec une matière grasse, telle que l'huile d'olive, la graisse d'oie, la beurre de vache, etc.

4° Autre procédé de M. Gottlieb. — On sature l'acide pur par de l'ammoniaque en excès et l'on précipite l'oléate barytique par le chlorure de baryum. Le précipité lavé et séché est traité par de l'alcool bouillant, qui dissout mieux le sel de l'acide suroxygéné et précipite pendant le refroidissement l'oléate barytique pur. On dessèche ce sel et on le fait bouillir avec de l'alcool de force moyenne. Le sel se fond en un liquide transparent et visqueux ; il s'en dissout une certaine quantité qui se précipite par le refroidissement du liquide filtré en petites paillettes cristallines. On renouvelle ce traitement et on fait cristalliser encore une ou deux fois le sel dans l'alcool. Il s'obtient alors sous la forme d'une poudre blanche, légère, cristalline, qui ne fond pas à 100°. L'alcool retient les impuretés qui rendent si fusible l'oléate barytique brut. Pour en extraire l'acide oléique, on introduit le sel et de l'acide tartrique dissout dans un flacon bien bouché. L'acide oléique qui se sépare est ensuite lavé.

5° Procédé de purification. — Ce procédé qui est beaucoup plus simple que les précédents, donne de l'acide oléique pur. Si on expose l'acide brut à un froid de —6 ou 7°, il se prend en une masse cristalline plus ou moins consistante. Il n'y que l'acide oléique pur qui se concrète ainsi, les parties oxydées restent fluides. On exprime la masse dans du papier à filtrer, on le lave avec un peu d'alcool et on la soumet de nouveau au froid ; de cette manière, l'acide s'obtient en belles aiguilles parfaitement blanches ; on l'exprime encore une fois et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que l'acide pur desséché dans un courant d'acide carbonique fonde à +14°.

Composition. — $C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{33}O^{3},HO$.

D'après Gottlieb, l'acide oléique pur renferme :

Carbone, 76,59 + Hydrogène, 12,06 + Oxygène, 11,35 = 100.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore et limpide au-dessus de 14°, plus léger que l'eau, de consistance huileuse, sans odeur ni saveur, ne rougissant pas le tournesol, même en dissolution alcoolique lorsqu'il est pur. A —4°, il se concrète en une masse cristalline très dure; il se dépose dans l'alcool sous forme de fines aiguilles. L'acide impur rougit le tournesol, présente une saveur âcre et une légère odeur rance. Insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il dissout les matières grasses solides, l'acide margarique, l'acide stéarique, etc. Forme, avec la baryte, un sel très-soluble dans l'alcool.

Action de l'oxygène. — A l'état solide, l'acide oléique n'est pas altéré par l'oxygène, mais l'acide liquide s'oxyde rapidement. A la température ordinaire, l'acide liquide peut absorber jusqu'à vingt fois son volume d'oxygène, sans qu'il se dégage une trace d'acide carbonique ni d'eau. L'acide oléique qui a subi l'action de l'air froid paraît avoir perdu un équivalent d'hydrogène et gagné un équivalent d'oxygène.

L'équation suivante représente la transformation de l'acide oléique en acide oxyoléique.

$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^{3},HO+O^{2}}_{\text{Acide oléique.}} = \underbrace{C^{36}H^{33}O^{4},HO+HO}_{\text{Acide oxyoléique.}}$$

A 100° au contact de l'air, l'acide oléique absorbe de l'oxygène, mais avec dégagement d'acide carbonique.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on distille l'acide oléique, il se décompose en donnant beaucoup de gaz carboné, de l'acide carbonique, des acides acétique, caprylique, caprique et une huile hydrocarbonée chargée d'acide sébacique; on obtient également un résidu de charbon. La formation de l'acide sébacique, par la distillation, est la propriété caractéristique de l'acide oléique et sert à le distinguer d'autres acides gras liquides. L'acide oléique altéré à l'air et l'acide oléique pur fournissent une quantité à peu près égale de ces derniers acides caprique et caprylique; l'acide oxyoléique donne beaucoup moins d'acide sébacique. Ce dernier, étant très soluble dans l'eau bouillante, peut être

séparé des autres produits à l'aide de ce liquide; par le refroidissement, il ne dépose presqu'entièrement à l'état de cristaux qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque.

Action du chlore et du brôme. — M. Lefort a démontré que le chlore et le brôme attaquent l'acide oléique et produisent deux acides particuliers :

Acide chloroléique........ $C^{36}H^{32}Cl^{2}O^{3},HO$
Acide bromoléique........ $C^{36}H^{32}Br^{2}O^{3},HO$

Action des acides. — L'acide nitrique concentré attaque vivement l'acide oléique avec dégagement de vapeurs rouges; suivant la durée de la réaction, on trouve, dans le résidu, des acides fixes tels que l'acide subérique, pimélique, adipique, tandis qu'il distille les acides volatils acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, œnanthylique, caprylique et pélargonique.

L'acide nitreux transforme l'acide oléique pur en acide élaïdique, isomère de l'acide oléique. Quand on fait agir un excès de vapeurs nitreuses sur l'acide oléique, il se produit, en même temps que l'acide élaïdique, une matière rougeâtre, ce composé ne se forme pas si l'on se sert d'acide nitreux liquide. Cette transformation s'opère sans que la matière change de composition ni de poids, peut-être cette transformation est-elle le résultat de l'action de l'acide nitreux sur quelques traces de matière organique, d'une altération facile; on a constaté, cependant, dans cette transformation, la production d'une petite quantité d'azotate d'ammoniaque, ainsi que celle d'un corps huileux et indifférent.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération à froid; en ajoutant de l'eau, l'acide oléique se sépare; si l'on chauffe, la dissolution noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

Action de l'hydrate de potasse. — Transformation en palmitate et acétate de potasse. — L'acide oléique, chauffé avec de l'hydrate de potasse en fusion en excès, se convertit en un mélange de palmitate et d'acétate de potasse, et il se dégage de l'hydrogène :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Acide oléique.}} + 2KHO^{2} = \underbrace{C^{32}H^{31}KO^{4}}_{\text{Palmitate de potasse.}} + \underbrace{C^{4}H^{3}KO^{4}}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2H$$

Cette découverte, due à M. Varrentrapp, comme nous le verrons plus

loin, peut être appliquée à l'industrie. L'acide élaïdique subit aussi cette transformation.

Action des alcalis. — Quand on traite l'acide oléique par la chaux, dans une cornue, on recueille un produit distillé qui est liquide, même dès le commencement de l'opération. Cette matière, appelée oléone, qui n'est pas acide, non saponifiable, obtenue par M. Bussy, est considérée comme l'acétone correspondant à l'acide oléique.

Jusqu'à présent, il n'a pu être obtenu à l'état pur. Vohl nomme oléone une matière grasse destinée à l'éclairage, préparée en précipitant les eaux de savon par du chlorure de calcium et en distillant le sel de chaux à acide gras avec de la chaux.

En soumettant l'acide oléique à la distillation sèche, en présence de la chaux sodée, l'acide oléique, renfermant le carbone et l'hydrogène dans un haut état de condensation, l'oxygène tend à se séparer, et se sépare en effet sous forme d'acide carbonique, et on obtient une série de carbures volatils tels que l'éthyléne, le propyléne, le butyléne, l'amyléne, le caproëne, l'œnantyléne, etc.

OLÉATES

L'acide oléique est monobasique; les oléates neutres ont pour formule générale $MO.C^{36}H^{33}O^{3}$. Les oléates acides par $MO.(C^{36}H^{33}O^{3})^{2}$

Les oléates neutres, à base d'alcali, sont solubles à froid dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther. Les oléates acides sont liquides et insolubles. Ce caractère, de se dissoudre dans l'alcool et l'éther, les distinguent des margarates et des stéarates qui sont insolubles dans ces liquides.

L'acide oléique s'oxydant facilement au contact de l'air, il faut, pour obtenir les oléates à l'état de pureté, avoir recours à la méthode suivante :

On introduit dans un flacon un mélange intime d'oléate de baryte et du sulfate de la base que l'on veut faire entrer en combinaison avec l'acide oléique. Après avoir recouvert ce mélange d'alcool à 83°, on ferme le flacon et on le maintient pendant quelque temps à une douce chaleur. Il se produit du sulfate de baryte insoluble, et l'oléate formé

reste dissous dans l'alcool. La liqueur, évaporée dans un atmosphère de gaz hydrogène, laisse pour résidu une oléate pur.

Oléate neutre de potasse. — Ce sel est blanc, friable, déliquescent à l'air, soluble dans l'alcool et dans 4 parties d'eau.

La dissolution aqueuse d'oléate de potasse se trouble quand on l'étend d'eau, et dépose un bisel gélatineux.

On le prépare généralement en chauffant un mélange formé de parties égales de potasse et d'acide oléique avec une petite quantité d'eau. Le sel ainsi produit est purifié par des dissolutions successives dans l'alcool.

Oléate neutre de soude. — L'oléate de soude cristallise facilement dans l'alcool. Il n'est pas déliquescent et se dissout sans altération dans 10 et 12 parties d'eau. On l'obtient comme l'oléate de potasse.

Oléate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est gélatineux, soluble dans l'eau. On le produit en faisant digérer à froid l'acide oléique avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque.

Oléate neutre de baryte. — Ce sel est cristallin et infusible à 100° lorsqu'il est pur. S'étant altéré, il fond au-dessous de 100°.

Les oléates de chaux et de strontiane présentent beaucoup d'analogie avec l'oléate de baryte.

Oléate neutre de magnésie. — Ce sel est grenu, mou et diaphane.

Oléate neutre de chrôme. — Ce sel est amorphe et de couleur violette, il devient tout-à-fait dur par son exposition à l'air sec.

Oléate neutre de zinc. — Se présente sous forme d'une poudre blanche.

Oléate neutre de cobalt. — Ce sel est pulvérulent et d'un vert bleuâtre.

Oléate neutre de nickel. — L'oléate de nickel est d'un vert pomme.

Oléate neutre de plomb. — Ce sel est blanc, pulvérulent, très léger, soluble dans l'éther, l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Il fond à 80°. On le prépare en introduisant successivement dans un ballon, de l'alcool et de l'acide oléique ; lorsque cet acide est dissous, on additionne la liqueur d'un excès de carbonate de soude sec, en ayant soin de chauffer doucement le ballon, afin de produire des vapeurs

d'alcool, qui chassent l'air et empêchent ainsi l'oléate de soude formé, de s'altérer. Dès que la dissolution présente une réaction alcaline, on la filtre, on l'étend d'une petite quantité d'eau, et on l'abandonne à elle-même après avoir bouché le ballon. En y versant, quand elle est refroidie, une dissolution neutre d'acétate de plomb, on obtient un précipité d'oléate de plomb pur. On le lave rapidement à l'eau froide, s'altère à l'air et devient gluant.

Oléate de cuivre. — Précipité vert extrêmement fusible, entièrement liquide à 100°.

Oléates de mercure.— *Sel mercurique* ; flocons blancs devenant gris par la dessication ; peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool et l'éther chauds.

Sel mercureux. — Flocons gris devenant bleuâtres par dessication, insoluble dans l'alcool fioid. soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Oléates a radicaux alcooliques. — *Ether oléique*, $C^{40}H^{38}O^4$. — Il est incolore soluble dans l'alcool et décomposable par distillation. L'azotate de protoxyde de mercure le transforme dans l'espace de vingt-quatre heures en éther élaïdique. Pour l'obtenir, on dissout l'acide oléique dans trois fois son volume d'alcool, puis on fait passer rapidement un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. L'éthérification s'opère en quelques minutes et l'éther produit se sépare de la liqueur.

Oléates glycériques ou Oléines. — L'acide oléique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monoléine, la dioléine et la trioléine qui est l'oléine naturelle. Je ne retracerai pas ce travail dû à M. Berthelot, et qui est tout entier dans sa chimie organique. La formule de la trioléine est :

$$C^{114}H^{104}O^{12} = 3C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - H^2O^2$$

M. Berthelot en fit la synthèse en passant par deux phases successives. On commence par chauffer la glycérine à 200° avec son poids d'acide oléique. Après réaction, on décante la couche de matière grasse ; on la mélange avec quinze on vingt fois son poids d'acide oléique et on chauffe de nouveau le tout à 240° pendant quatre heures. On

extrait la matière neutre par la chaux et l'éther ; on traite la dissolution éthérée par le noir animal, on la concentre et on la mêle avec huit ou dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite. On la recueille sur un filtre et on la dessèche dans le vide. Elle est neutre, demeure liquide à 10° et même au dessous.

CHIMIE INDUSTRIELLE

CARACTÈRES DE L'ACIDE OLÉIQUE DU COMMERCE. —Dans la saponification du suif par la chaux, cette graisse donne 50 0/0 de son poids d'acide oléique et 40 à 45 0/0 d'acide de margarique et stéarique, la valeur du premier est de 70 à 90 francs les 100 kilogr., tandis que les autres sont de 240 à 270. On le purifie grossièrement par le repos dans des caves, et filtration à travers des étoffes très serrées. Cette huile de suif ainsi obtenue est brune, jaune-rougeâtre en grande masse, jaune en petite quantité, elle rougit le tournesol, et présente une saveur âcre et une légère odeur rance. A —6 ou 7°, elle se prend en une masse cristalline plus ou moins consistante. Sa densité est égale à 0,9003 à 15°. C'est le plus léger des corps gras liquides ; aussi l'acide oléique est-il introduit dans les mélanges frauduleux des huiles entre elles, dans le but de ramener ledit mélange à la densité normale de l'huile fraudée. Il est employé particulièrement dans la fabrication des savons et pour l'ensimage de la laine dans les fabriques de drap. On le mélange avec de l'argile et il constitue sous le nom d'*éther oléique*, une excellente huile pour les cuirs, employée pour lui donner de la souplesse.

Celui obtenu par la saponification sulfurique, on en obtient de 30 à 35 0/0 par ce procédé, a une odeur vive et désagréable. Cette odeur persiste dans les savons préparés avec cet acide oléique, on l'emploie de préférence à l'ensimage des laines.

En France, la saponification se fait simultanément dans plusieurs usines, calcaire et acide, qui se prêtent un mutuel appui.

En Allemagne, la saponification calcaire est généralement employée.

APPLICATIONS SPÉCIALES ET CARACTÈRES DE L'ACIDE OLÉIQUE DES DEUX ORIGINES.—L'acide oléique suivant qu'il parvient d'une saponification sulfurique ou calcaire, présente des caractères particuliers que souvent il importe de reconnaître en vue des applications spéciales de ces deux variétés d'acides gras liquides. Très généralement l'acide oléique

de saponification calcaire, quelque soin que l'on ait pris d'en extraire autant que possible les acides cristallisables, est toujours préférable à l'autre pour la fabrication des savons de soude, car ceux-ci sont plus durs et d'un meilleur usage que les savons à l'acide oléique de distillation par la saponification sulfurique. D'ailleurs, pour donner à ces derniers la consistance ferme que les consommateurs préfèrent, on est parfois obligé d'ajouter du suif aux matières premières, et le prix coûtant se trouve ainsi plus élevé. Une considération analogue tend à déprécier l'acide oléique de distillation, lorsqu'il s'agit de savons mous (ou à base de potasse) bien que l'on ajoute à l'acide gras un, deux ou trois dixièmes de résine et d'huile commune (ou plutôt des féces d'huile) car le rendement est, en tout cas, moindre de dix à douze centièmes que celui obtenu lorsqu'on emploie l'acide oléique de saponification calcaire. Celui-ci, par ces motifs, se vend, en général, plus cher que l'autre, bien qu'il ne semble pas préférable pour d'autres applications, l'ensimage des laines, par exemple.

L'acide oléique qu'on obtient par voie de décomposition avec l'eau sous toute pression, ou ce qu'on appelle la saponification à l'eau, a les mêmes applications que celui obtenu par saponification calcaire.

Il importe, en tout cas, de distinguer ces deux acides gras d'origines différentes ; on y peut parvenir en effectuant certaines réactions d'une manière comparative. Voici les procédés indiqués par M. Payen :

Si par exemple on agite ensemble 25 grammes d'acide oléique de saponification calcaire et 1 gramme d'un mélange de trois parties d'acide azotique avec une partie d'acide nitreux, la totalité du liquide se prend en une masse consistante. Lorsqu'on opère exactement de même avec l'acide oléique de distillation, le liquide ne se solidifie pas. Un phénomène contraire se manifeste lorsque l'on traite comparativement les deux acides gras par 1/100 de chaux, préalablement hydratée en lait de chaux ; après le mélange intime dans des conditions égales, l'acide oléique de distillation se prend en une masse de consistance graisseuse plus ou moins prononcée, tandis que l'acide de saponification calcaire donne un mélange sensiblement fluide. En effet, chauffés l'un et l'autre à 100°, le premier se solidifie presque totalement, tandis

que dans le deuxième 1/4 seulement du volume est consistant; la différence devient encore plus manifeste si l'on recueille de chaque mélange la portion solide sur un filtre entretenu à la température de 50°; enfin, un dernier caractère distinctif curieux, c'est que les savons calcaires lavés à l'alcool, puis décomposés par l'acide chlorhydrique donnent des acides gras inégalement fusibles, le premier (de distillation) à 34° 5, le deuxième (de saponification calcaire) à 33°.

L'acide oléique entraîne du fer lorsqu'il a été exprimé à la presse à froid ou à celle à chaud. Pour procéder à cette élimination du fer, qui paraît y être à l'état de protoxyde, on a conseillé de le faire passer à l'état de peroxyde, soit par une injection d'oxygène, soit par une injection d'air qu'on lance à l'aide d'une pompe foulante, pendant que l'acide bout à la vapeur, puis faisant bouillir à la vapeur d'abord avec l'acide sulfurique très étendu et en traitant, par un décoction de sumac, de tannin ou de noix de galle, en répétant cette opération jusqu'à ce qu'en évacuant chaque fois le liquide, on ait combiné tout le fer et obtenu un acide éminemment propre à la fabrication des savons, que certaines industries, telles que les teinturiers, les blanchisseurs, etc., rejettent ces savons renfermant du fer.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE OLÉIQUE EN ACIDE PALMITIQUE. — Comme nous l'avons vu plus haut, cette découverte est due à M. Varrentrapp; on obtient des résultats industriels susceptibles d'être réalisés en grand. Dans une grande chaudière de tôle munie d'un agitateur à palettes de fer, on chauffe une lessive de potasse caustique marquant 36° ou même plus. Pour 1 d'acide oléique on emploie 2 1/2 de potasse fondue. On ajoute l'acide oléique, qui forme immédiatement un savon, puis on pousse le feu pour chasser l'excès d'eau jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Au début le savon, presque solide ou fortement pâteux, est intimement mélangé à l'excès de potasse. Lorsque l'action commence, le savon se sépare de l'alcali fondu, puis se ramollit, devient spongieux par suite du dégagement d'hydrogène qui s'opère dans toute la masse; il convient alors de régler le feu de manière à ne pas avoir une décomposition trop rapide et un boursouflement qui pourrait faire déborder le produit. Vers la fin de l'opération on peut abattre le feu :

la masse s'affaisse et la température due à la réaction s'élève assez pour la fondre. L'agitateur peut fonctionner alors facilement. Après un refroidissement suffisant, on ajoute assez d'eau pour former avec la potasse et l'acétate une lessive de 20 à 25°, au-dessus de laquelle se trouve du savon palmitique gonflé et fondu ; on laisse refroidir, on soutire la lessive qui est concentrée à sec et calcinée, il reste donc du carbonate de potasse que l'on rend caustique pour une nouvelle opération.

Le savon palmitique est dissous à chaud dans dix fois son poids d'eau et traité par un lait de chaux ; la masse est chauffée dans un autoclave à six atmosphères. Dans ces conditions on obtient un savon calcaire palmitique en grains durs, ressemblant à du sable grossier facile à laver. Le liquide concentré donne de la potasse caustique. Le palmitate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique ; les acides gras sont distillés à la vapeur surchauffée et exprimés. Le rendement est d'environ 80 à 85 d'acide palmitique pour 100 d'acide oléique, et l'on retrouve la majeure partie de l'alcali employé. Malgré la durée de l'opération, la transformation n'est jamais complète, il reste de l'acide oléique non décomposé. Pendant la réaction, la masse d'où se dégage l'hydrogène est lumineuse dans l'obscurité. Outre l'acide acétique, on obtient de petites quantités d'acides gras volatils supérieurs.

CARACTÈRES DISTINCTIFS POUR RECONNAITRE LA PRÉSENCE DE L'ACIDE OLÉIQUE DANS LES HUILES. — Comme je l'ai déjà dit, la densité de l'acide oléique à 15° étant 0,9003, de tous les corps gras liquides il est le plus léger, et sert, pour ce motif, dans les mélanges d'huiles, à donner la densité voulue. On reconnaît facilement l'acide oléique du commerce ou huile de suif dans les autres huiles par le procédé suivant : En agitant l'huile suspecte avec de l'alcool moyennement concentré, on élimine l'acide oléique qu'on peut assayer par tous ses caractères ; il rougit le papier bleu du tournesol, et si l'on emploie une dissolution de tournesol, elle devient rose par l'action de l'acide oléique. Il décompose tous les sulfures ; avec le bisulfure de calcium, il fait une effervescence, laisse dégager de l'acide sulfhydrique, et il y a coloration gris-noir. La fuchsine est insoluble dans les huiles et se dissout très bien dans les acides

gras. On prend alors une solution alcoolique de fuchsine et on en ajoute quelques gouttes à l'huile; on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool, et alors, si l'huile contient des acides gras, ces acides dissolvent la fuchsine qui colore en rouge, si l'huile est pure ou plutôt neutre, elle ne se colore pas et la fuchsine se précipite au fond du tube. J'ai essayé ce réactif pour reconnaître la présence des acides gras mis en liberté dans les huiles vieilles, toutes les huiles rances se colorent en rose.

On mélange l'acide oléique avec de l'huile de résine, l'odeur en fera connaître la présence. Le procédé de M. Cailletet consiste à l'essayer par une solution d'azotate de mercure, il mousse avec une teinte jaune-pâle, et l'huile, au lieu d'être jaune-rougeâtre, est jaune-pâle.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Chevreul a trouvé l'acide oléique à l'état libre, comme acide isolé et non combiné à des bases dans le sang et dans la bile.

M. Robin confirme ce fait en démontrant que c'est un principe immédiat. Il n'en existe dans le sang qu'une très petite quantité qui n'a pas été déterminée. L'oléate de soude est un autre principe, parce qu'il peut être retiré immédiatement du sang. L'acide oléique est dans le sang et la bile à l'état liquide dissous sans doute à l'aide des oléates et margarates de soude qui, le dissolvant, sont eux-mêmes solubles dans l'eau; le sérum du sang ne pouvant dissoudre qu'une très petite quantité de principes gras. C'est surtout dans le plasma que l'on trouve les matières grasses; dans le sang, elles sont sous forme de goutelettes en suspension et s'y trouvent en abondance pendant la durée de la digestion ; elles proviennent principalement du chyle. Leur quantité s'élève dans le plasma de 1 à 3 pour 1,000, à 4 et à 7 pour

1,000 pendant la digestion. Elles augmentent encore quand les animaux sont nourris pendant longtemps avec des matières grasses, le sang prend un aspect laiteux qu'il doit aux globules maintenus en suspension.

Voici le procédé indiqué par M. Robin pour trouver l'acide oléique dans le sang :

On défibrine le sang puis on le coagule et on le filtre. A la liqueur qui s'écoule, on ajoute un peu de sulfate de chaux pulvérisé qui précipite les graisses, les restes de matière colorante et d'albumine qui avaient échappé à la coagulation. La liqueur est filtrée de nouveau. Le résidu resté sur le filtre est acide, on enlève à ce sulfate de chaux devenu acide les matières grasses qu'il renferme à l'aide de l'éther par déplacement dans l'appareil de Payen. Ces matières grasses sont des acides oléique et margarique chez l'homme ; l'éther évaporé on traite le résidu par l'alcool bouillant qui dissout ce résidu et laisse déposer par le refroidissement l'acide margarique. L'alcool séparé du reste est évaporé et l'on obtient ainsi l'acide oléique. Boudet en a trouvé dans la substance du poumon et Landerer dans les crachats d'un phtisique. Laroque dans une concrétion arthritique. Taylor dans un calcul. Frémy dans la substance cérébrale comme s'y trouvant à l'état de liberté.

L'oléine se trouve très-répandue dans l'organisme; plus les matières grasses sont huileuses, plus elles en contiennent. On la trouve déjà dans l'ovule avant la fécondation, son existence dans l'économie se prolonge pendant toute la durée de l'organisme. M. Chatin a trouvé jusqu'à 66,50 pour 100 d'oléine dans la matière grasse retirée d'un sang qui avait une teinte blanchâtre, lactescent au sortir de la veine.

On trouve aussi jusqu'à 8 pour 100 d'acide oléique dans cette matière qui se forme dans la décomposition putride et que les fossoyeurs ont définie, avant les savants, sous le nom de gras de cadavre.

PHARMACOLOGIE

Comme je l'ai déjà dit, j'ai dû, faute de temps, restreindre la partie pharmacologique qui devait être la partie originale de ce petit travail, tout en me proposant de l'étudier plus tard.

Les combinaisons des oxydes métalliques ou des alcaloïdes avec les acides gras ont déjà attiré l'attention de quelques chimistes et de quelques thérapeutistes. Les travaux de M. le docteur Jeannel, publiés en 1859, à Bordeaux, sur les oléo-stéarates de mercure, au point de vue physiologique et pharmacologique, ont démontré, d'une façon évidente, l'emploi de ces médicaments; je ne puis que citer une de ses principales conclusions : « Si, pour l'administration des médicaments dont ils recherchent l'effet constitutionnel ou dynamique, les thérapeutistes doivent s'efforcer d'imiter les composés formés naturellement dans l'organisme, c'est la forme des sels gras qu'ils doivent préférer pour l'administration des agents métalliques. » En remerciant M. Jeannel de sa bienveillance de m'avoir envoyé son travail, je ferais observer que les oléates pourraient remplacer ces oléo-stéarates dont les différents sels gras qui les constituent, d'après les remarques de l'auteur, tendent à se séparer à la longue, en raison de leur fusibilité diverse; de là un défaut d'homogénéité dans la masse. M. Tripier, pharmacien en chef du Gros-Caillou, a proposé de préparer des savons à bases organiques par double décomposition du savon amygdalin et des chlorhydrates d'alcaloïdes, pour remplacer les pommades dans lesquelles on fait entrer des alcalis végétaux; les corps gras, dit-il, étant très peu favorables à en favoriser l'absorption, si ces bases ne sont préalablement combinées avec les acides gras. Pour les employer en pommades ou liniments, on les dissoudra dans de l'axonge ou de l'huile.

L'acide oléique, en raison de sa propriété d'être absorbé rapidement par la peau et de se combiner facilement avec les alcaloïdes, serait, à mon avis, préférable aux préparations indiquées par M. Tripier.

En effet, ces solutions d'alcaloïdes s'obtiennent facilement en tritu-

rant l'alcaloïde bien sec avec l'acide oléique et faisant digérer le mélange à une chaleur modérée, l'alcali formé est miscible en toutes proportions aux huiles, il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

La plupart de nos huiles médicinales, qui sont des médicaments officinaux, dont l'action thérapeutique est bien contestable, seraient avantageusement remplacées par l'acide oléique. L'huile de morphine laisse, au bout de quelques jours, déposer la morphine préalablement dissoute; cela n'a pas lieu avec l'acide oléique. L'oléate d'ammoniaque aromatisé, qui est gélatineux, pourrait être employé comme le baume Opodeldoch.

Enfin, je vois dans l'Annuaire de 1874, de M. Méhu, qu'un Américain, M. John Marshall, a proposé de remplacer la pommade mercurielle par une combinaison définie. La préparation à laquelle il a donné la préférence est le mélange de l'oxyde jaune de mercure récemment précipité et bien sec, lequel se combine facilement avec l'acide oléique, surtout à une température d'environ 150°. Il a fait préparer des dissolutions contenant des quantités d'oxyde de mercure variant de 5 à 20 0/0; la seule précaution à observer pour obtenir ces composés est d'employer de l'acide oléique pur et de chauffer lentement et modérément pour ne pas réduire l'oxyde. Ces préparations agissent très-promptement et très-efficacement dans le traitement des inflammations chroniques des articulations. M. Marshall y ajoute de la morphine, qui s'y dissout parfaitement; la formule adoptée à New-York est 100 parties d'acide oléique, 5 de deutoxyde de mercure et 2 de morphine.

Cet aperçu rapide nous montre les nombreuses applications de l'acide oléique et des différents oléates qui pourraient être utilisés en thérapeutique.

BIBLIOGRAPHIE

Chevreul. — Recherches sur les corps gras (1823).

Annales de Chimie et de Physique, 1821. — Acide oléique, XXX, p. 14; sa capacité de saturation, p. 357, XXIX. — Oléone de l'acide oléique, 1840, XXXIV, p. 57. — Acide oléique, Analyse de Laurent, LXV, 149; Recherches de Laurent, LXVI, p. 154. — Extraction, LXX. — Oléine, LXV, 141. — Acide métaoléique, LXV, 120. — 3me série : Acideoléique, par Varentrapp, XXV, 102. — Acide oléique, ses combinaisons glycériques, XLI, 243 —Distillation sèche de l'acide oléique, LIII, 200. — Travaux de M. Berthelot, XLI. — 4me série : Sur quelques dérivés de l'acide oléique, X, 483.

Annales Liébig. — Bromeis, XXXV, p. 26.

Annuaire des sciences chimiques, de Berzélius. — Acide oléique, II (1841). — Éther oléique (1841). — Acide oléique et acide azotique, 165, III, (1842). — Acides gras, IV, (1843).

Annuaire de Chimie, de Millon. — Recherches sur les corps gras, par Gottlieb (1847). — Corps gras, 297, 301 (1848). — Corps gras, (1849), (1850), (1851).

Bulletin de la Société chimique. — Dérivés de l'acide oléique, 351, VII (1867). — Acide oléique, Oxyoléique, 191 (1865). — Réaction de l'acide sulfurique sur les diverses sortes d'acides oléiques (1871), p. 309.

Annales des Arts et Métiers, t. 3 (1862). — Applications de l'acide oléique.

Journal de pharmacie et de chimie. — Sur un isomère de l'acide oléique, par Oudemans G., XLIV, 264. — Dérivés chlorés et bromés, par Lefort, XXIV, 113.

Chimie de Thénard (1835).

— de Berzélius (1850).

— de Gerhardt.

— de Berthelot.

— anatomique de Robin et Verdeil.

— de Cahours.

— technique de Barruel.

— industrielle de Wagner.

Journal de médecine de Bordeaux. — Dr Jeannel, des combinaisons des oxydes de mercure avec les acides gras, 1858-1859.

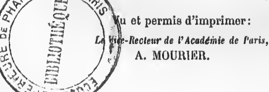
Traité sur les corps gras industriels, de Th. Chateau.

Brevets d'invention. — Fabrication de l'acide oléique distillé, 16, t. 81 (1873). — Lepainteur, extraction de l'acide oléique contenu dans les eaux de dégraissage, 19. — Transformation de l'acide oléique en acide élaïdique, t. 8 (1855).



Vu :

E. BAUDRIMONT.



Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

Bon à imprimer :

Le Directeur de l'École,

G. CHATIN.